

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

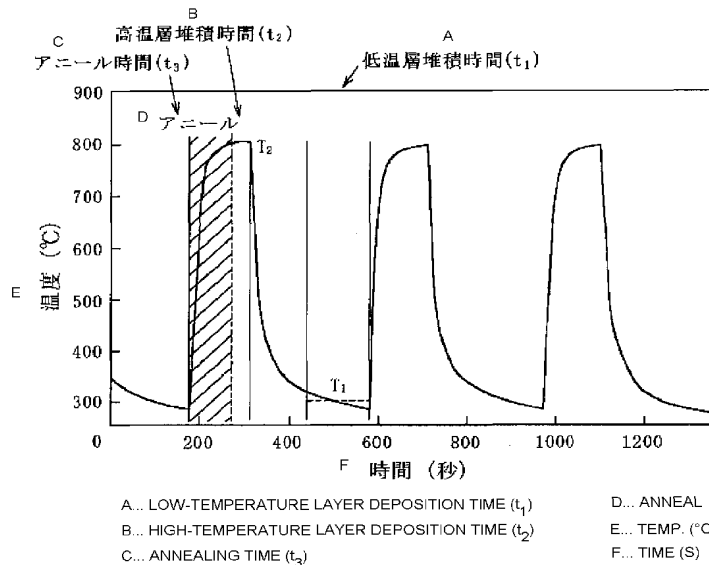
(10) 国際公開番号
WO 2005/076341 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/363 千9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013246
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 10 日 (10.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-031194 2004 年 2 月 6 日 (06.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎 雅
司 (KAWASAKI, Masashi) [JP/JP]; 千9800861 宮城
県仙台市青葉区川内元支倉35番地川内住宅
1-101 Miyagi (JP). 大友 明 (OHTOMO, Akira)
[JP/JP]; 千9800011 宮城県仙台市青葉区三条町
14-2-58 Miyagi (JP). 福村 知昭 (FUKUMURA,
Tomoaki) [JP/JP]; 千9800011 宮城県仙台市青葉区上
杉1-13-10外記丁宿舎22 Miyagi (JP). 塚▲
崎▼ 敦 (TSUKAZAKI, Atsushi) [JP/JP]; 千9810922
宮城県仙台市青葉区鷺ヶ森2-22-38 グレー
ス 鷺ヶ森 201 Miyagi (JP). 大谷 亮 (OHTANI,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING p-TYPE ZINC OXIDE THIN FILM AND THIN FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 薄膜及びp型酸化亜鉛薄膜製造方法と半導体デバイス



(57) Abstract: A process for producing a thin film, in which not only can high crystallinity and surface flatness be realized but also dopant doping can be performed at high concentration. There is provided a process comprising the low temperature highly doped layer growing step of performing dopant doping while growing a thin film at a given first temperature; the annealing step of discontinuing the growth of thin film and annealing the thin film at a given second temperature higher than the first temperature; and the high temperature lowly doped layer growing step of growing a thin film at the second temperature.

(57) 要約: 高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度でドーパントをドーピングすることができる薄膜製造方法を提供する。所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドーパ層成

[続葉有]



WO 2005/076341 A1



Makoto) [JP/JP]; 〒9810813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 3-7-25 ビューパレス米ヶ袋 102 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング 7F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

薄膜及びp型酸化亜鉛薄膜製造方法と半導体デバイス

技術分野

- [0001] 本発明は、薄膜製造方法に関し、特にp型酸化亜鉛薄膜製造方法に関する。本発明は、このような方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具える半導体デバイスにも関する。

背景技術

- [0002] 例えば紫外線発光素子などに用いられるIII-V族窒化物に継ぐ新しい薄膜材料として、酸化亜鉛が注目されている。このような酸化亜鉛薄膜には、高い結晶性及び表面平坦性が求められ、p型化を行うために窒素を高濃度でドーピングすることが要求される。しかしながら、高い結晶性及び表面平坦性を得るためには成長温度を高くする必要であり、高濃度にドーピングを行うためには成長温度を低くする必要がある。窒素は酸化亜鉛中でアクセプタとして活性化することが知られているが、酸化亜鉛薄膜の成長中に高濃度(100ppm程度)にドーピングを行うには、成長温度を下げなければならない、通常は500℃程度の成長温度でドーピングを行っていた。
- [0003] 本願発明者等による特開2000-277534号明細書「半導体デバイス」において、酸化亜鉛の格子定数と整合性の高い格子定数を持つ材料から成る基板上にパルスレーザ堆積法で酸化亜鉛薄膜を形成することにより、酸化亜鉛層の結晶性や電気特性をバルク単結晶に近づけた半導体デバイスが開示されている。しかしながらこの従来技術においても、結晶性が未だ完全ではないため、p型化には至っていなかった。
- [0004] 本願発明者等による特願2003-335898号明細書「半導体素子及びその製造方法」において、酸化亜鉛の格子定数と整合性の高い格子定数を持つ材料から成る基板上に堆積され、アニールされたバッファ層を用いることで、その上に堆積された酸化亜鉛層の結晶性、光学特性や電気特性がバルクに匹敵する単結晶薄膜が得られたことが示されている。しかしながらこの従来技術においても、p型化には至っていなかった。
- [0005] 他方において、従来薄膜を加熱する手段としては抵抗加熱ヒータが使用されてい

たが、本願発明者等による特開2000-87223号明細書「レーザ加熱装置」では、レーザ光を使用することにより、酸化雰囲気下での使用が可能になり、また絶縁性基板でも有効に加熱することができる加熱装置が開示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述したことを鑑み、本発明は、高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度でドーパントをドーピングすることができる薄膜製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度で窒素をドーピングすることができるp型酸化亜鉛薄膜製造方法も提供する。本発明はさらに、このp型酸化亜鉛薄膜製造方法により製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具える半導体デバイスも提供する。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明による薄膜製造方法の一実施例は、所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドーブ層成長ステップと、薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、前記第2温度において薄膜を成長させる高温低ドーブ層成長ステップとを含むことを特徴とする。
- [0008] 本発明による薄膜製造方法の他の実施例は、前記低温高ドーブ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドーブ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。
- [0009] 本発明による薄膜製造方法のさらに他の実施例は、所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドーブ層成長ステップと、薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップとを含むことを特徴とする。
- [0010] 本発明による薄膜製造方法の依然として他の実施例は、前記低温高ドーブ層成長ステップ及びアニール処理ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。
- [0011] 本発明による薄膜製造方法の依然として他の実施例は、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とする。

- [0012] 本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法の一実施例は、所定の第1温度において酸化亜鉛薄膜を成長させながら窒素をドーピングする低温高ドーピング層成長ステップと、酸化亜鉛薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において酸化亜鉛薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、前記第2温度において酸化亜鉛薄膜を成長させる高温低ドーピング層成長ステップとを含むことを特徴とする。
- [0013] 本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法の他の実施例は、前記低温高ドーピング層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドーピング層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。
- [0014] 本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法のさらに他の実施例は、前記第1温度を約300℃、前記第2温度を約800℃としたことを特徴とする。
- [0015] 本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法の依然として他の実施例は、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とする。
- [0016] 本発明による半導体デバイスの一実施例は、上述した本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具えることを特徴とする。
- [0017] 本発明による半導体デバイスの他の実施例は、発光デバイスであることを特徴とする。

発明の効果

- [0018] 本発明によれば、薄膜の成長中に多段階アニール処理することによって、高い結晶性及び表面平坦性を維持したまま、高濃度でドーパントをドーピングすることが可能になる。コンピュータ制御されたレーザを熱源とする薄膜製造装置を用いることにより、通常の抵抗加熱ヒータでは困難な急激な温度昇降を行うことが可能になる。本発明によれば、酸化亜鉛薄膜の高い結晶性、表面平坦性を維持しつつ、窒素を高濃度にドーピングすることができる。本発明によれば、p型酸化亜鉛単結晶薄膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明による薄膜製造方法を実行するのに好適な薄膜製造装置の構成を示す線図である。

[図2]本発明による薄膜製造方法の第1実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンス

スを示すグラフである。

[図3]本発明による薄膜製造方法の第2実施例の成長温度と薄膜堆積のシークエンスを示すグラフである。

[図4]本発明の方法と従来の方法とによって製造された酸化亜鉛薄膜において測定した窒素濃度を示すグラフである。

[図5]本発明の方法と従来の方法とによって製造された酸化亜鉛薄膜の表面原子間力顕微鏡像である。

[図6]本発明の方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜の電気特性を示すグラフである。

[図7]本発明の方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜と従来の方法によって製造されたn型酸化亜鉛薄膜のフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

[図8]本発明の方法によって製造された酸化亜鉛pn接合の整流特性を示すグラフである。

[図9]本発明の方法によって製造された酸化亜鉛pn接合のエレクトロルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

[図10]本発明の方法によって製造された酸化亜鉛pn接合のエレクトロルミネッセンス強度の注入電流依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 図1は、本発明による薄膜製造方法を実行するのに好適な薄膜製造装置の構成を示す線図である。薄膜製造装置1は、制御コンピュータ2と、Nd:YAGレーザ4と、光ファイバ6と、レンズ8と、基板ホルダ10と、原料ターゲット12と、ビューポート(エキシマレーザ導入ポート)14とを具える。薄膜製造装置1は、基本的には当業者には既知であるパルスレーザ堆積装置であって、原料ターゲット12にビューポート14から導入されたエキシマレーザを照射してアブレーションすることで、基板ホルダ10に固定された基板上に薄膜を形成する。薄膜製造装置1は、さらに、上記で引用した特開2000-87223号明細書「レーザ加熱装置」と同様に、コンピュータ2によって制御されたNd:YAGレーザ4を光ファイバ6で導いてレンズ8で集束させ基板ホルダ10を加熱するように構成されている。基板加熱機構には、必ずしもNd:YAGレーザ光を用い

る必要はなく、半導体レーザ光や赤外線ランプ等の他の光学的方法を用いても同様の効果を得ることができる。以下に、例としてこのような薄膜製造装置を使用して行う本発明による薄膜製造方法を説明する。

[0021] 図2は、本発明による薄膜製造方法の第1実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。まず第1ステップとして、約300℃の第1温度 T_1 においてドーパントをドーピングしながら薄膜を時間 t_1 の間成長させ、低温高ドーピング層を形成する。温度 T_1 の定義は、時間 t_1 における最初と最後の温度の相加平均値である($T_1 = (T_{1S} + T_{1E}) / 2$)。このような低温高ドーピング層の形成は、窒素ドーピング量を高めるのに有効である。次に第2ステップとして、薄膜の成長を中断し、コンピュータ2の制御によりNd:YAGレーザ光を基板ホルダ10に照射することによって、前記薄膜の温度を約800℃の第2温度 T_2 まで上昇させる。第2温度を時間 t_2 の間維持し、前記薄膜をアニール処理する。このような高温のアニール処理は、ドーピングによる結晶欠陥を補償することができる。以後、前記第1及び第2ステップを所定の回数繰り返す。

[0022] 図3は、本発明による薄膜製造方法の第2実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。まず第1ステップとして、前記第1実施例と同様に、約300℃の第1温度 T_1 においてドーパントをドーピングしながら薄膜を時間 t_1 の間成長させ、低温高ドーピング層を形成する。このような低温高ドーピング層の形成は、窒素ドーピング量を高めるのに有効である。次に第2ステップとして、コンピュータ2の制御によりNd:YAGレーザ光を基板ホルダ10に照射することによって、前記薄膜の温度を約800℃の第2温度 T_2 まで上昇させる。第2温度を時間 t_2 の間維持し、前記薄膜をアニール処理する。このような高温のアニール処理は、ドーピングによる結晶欠陥を補償することができる。次に第3ステップとして、温度を T_2 に保ったまま、薄膜を時間 t_3 の間成長させ、高温低ドーピング層を形成する。このような高温低ドーピング層は、前記低温高ドーピング層の形成で一端荒れた表面を再び原子レベルで平滑にする。以後、前記第1、第2及び第3ステップを所定の回数繰り返す。薄膜の原料を酸化亜鉛とし、ドーパントを窒素とした場合、高い結晶性、表面平坦性を有すると共に、窒素を高濃度にドーピングした酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

[0023] 図4は、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜と、成

長温度一定のドーピングを行う従来の薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜とにおいて測定した窒素濃度を示すグラフである。本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜は、低温高ドーピング層が9nm、高温低ドーピング層が1nmであり、上記第2実施例の3つのステップを含む方法によって製造されたものである。このグラフにおいて、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜の成長温度は、図3に示す温度プロファイルにおける T_1 としている。本発明によって製造された酸化亜鉛薄膜は、従来の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜に比べて、平均した成長温度が高いにもかかわらず、窒素濃度が高い。これは、低温でドーピングされた窒素が高温アニール時に気化せず膜中に残留することを意味している。

[0024] 図5は、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法とによって窒素濃度が等しい条件で各々製造された酸化亜鉛薄膜、すなわち、図4のA及びBで示す条件で製造された酸化亜鉛薄膜の表面原子間力顕微鏡像である。各々の顕微鏡像の下に薄膜の抵抗率を示す。従来の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜の $5\ \Omega\text{cm}$ に対し、本発明の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜では $100\ \Omega\text{cm}$ とより高い抵抗率を示している。これは、高温でアニール処理を行う本発明の方法が、結晶欠陥の補償に有効であることを示唆している。このような効果は上記第1実施例の2つのステップを含む方法によっても得ることができ、酸化亜鉛、窒素以外の材料に対しても有効である。

[0025] したがって、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によれば、原子レベルで平坦な成長表面を維持しながら高濃度の窒素を酸化亜鉛にドーピングすることができるため、高い結晶性を有するp型酸化亜鉛を形成することができる。

[0026] 図6は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜の電気特性である。挿入図は、350Kで測定したホール抵抗の磁場依存性であり、正の傾きはキャリアがホールであることを示している。300K〜350Kで測定したホール抵抗から計算したキャリア濃度は、 $\sim 10^{16}\text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度を示しており、ホールの活性化エネルギーは、260meVと求められている。従来の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された薄膜、すなわち、図4のAで示す条件で製造された酸化

亜鉛薄膜は、n型の電気伝導を示した。

[0027] 図7は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法で窒素を添加せずに製造された酸化亜鉛薄膜の室温で測定されたフォトルミネッセンススペクトルである。p型酸化亜鉛薄膜は、顕著なフリーなアクセプタ発光(図中ではFAと標記)を示すのに対して、従来のn型酸化亜鉛薄膜は、自由励起子発光(図中ではE_{ex}と標記)を示す。前者の発光ピークの観測は、ホールを導入に伴う現象のひとつである。

[0028] 図8は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法で窒素を添加せずに製造された酸化亜鉛薄膜、すなわち図7で示された薄膜を上下に接合した構造の整流特性である。これはpn接合が示す現象のひとつであり、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって、pn接合の作製が可能であることを示している。順バイアス方向において20V程度で電流が増加する理由は、pn接合下部におけるn型酸化亜鉛薄膜のシート抵抗が高いためである。pn接合面だけの抵抗成分だけを考慮すれば、順バイアスにおける立ち上がりの電圧はバンドギャップ程度(3V)になる。逆バイアス方向において、電流の増加が見られないのは、図5のBで示されるようにp型酸化亜鉛薄膜の表面が原子レベルで平坦であるため、ピンホール等によるリーク電流が生じないためである。したがって、本結果は本発明で得られたpn接合が高品質であることを示している。

[0029] 図9は、図8で示されている酸化亜鉛pn接合に順バイアスを印加した時のフォトルミネッセンススペクトルである。電流値の増加に伴って、410〜430nmの波長範囲の増加が著しい。これは、バンド端発光に起因する発光である。したがって、この結果は、酸化亜鉛発光素子が形成されていることを示すものである。小電流時のブロードな発光は、図7で示されているFA発光に似ている。これは、電子とホールが再結合する領域がp型酸化亜鉛側へ偏っていることを示唆しており、p型酸化亜鉛のホール濃度がn型酸化亜鉛の電子濃度に比べて少ないということに対応している。

[0030] 図10は、図9で示されている酸化亜鉛pn接合に順バイアスを印加したときのフォトルミネッセンススペクトルの積算強度を電流値の関数としてプロットしたグラフである。電流値の2乗に対して線形に増加する発光強度は、これまで報告されている発光

素子と同様である。

[0031] 上述したように、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によれば、実際にp型酸化亜鉛薄膜を製造することができ、紫外線発光素子だけでなく酸化亜鉛バイポーラトランジスタなどの電子デバイスの形成も可能になる。

請求の範囲

- [1] 薄膜製造方法であって、
所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドーブ層成長ステップと、
薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、
前記第2温度において薄膜を成長させる高温低ドーブ層成長ステップとを含むことを特徴とする薄膜製造方法。
- [2] 請求項1に記載の薄膜成長方法において、前記低温高ドーブ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドーブ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする薄膜製造方法。
- [3] 薄膜製造方法であって、
所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドーブ層成長ステップと、
薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップとを含むことを特徴とする薄膜製造方法。
- [4] 請求項3に記載の薄膜成長方法において、前記低温高ドーブ層成長ステップ及びアニール処理ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする薄膜製造方法。
- [5] 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の薄膜製造方法において、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とする薄膜製造方法。
- [6] p型酸化亜鉛薄膜製造方法であって、
所定の第1温度において酸化亜鉛薄膜を成長させながら窒素をドーピングする低温高ドーブ層成長ステップと、
酸化亜鉛薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において酸化亜鉛薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、
前記第2温度において酸化亜鉛薄膜を成長させる高温低ドーブ層成長ステップとを含むことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。

- [7] 請求項6に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法において、前記低温高ドーピング層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドーピング層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。
- [8] 請求項6又は7に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法において、前記第1温度を約300°C、前記第2温度を約800°Cとしたことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。
- [9] 請求項6ないし8のいずれか1項に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法において、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。
- [10] 請求項6ないし8のいずれか1項に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具えることを特徴とする半導体デバイス。
- [11] 請求項10に記載の半導体デバイスにおいて、発光デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。
- [12] 酸化亜鉛の格子定数と整合性が高い格子定数を持つ材料から成る基板と、前記基板上に堆積され、アニールされた酸化亜鉛又は酸化マグネシウムを添加した酸化亜鉛薄膜バッファ層と、前記バッファ層上に堆積された酸化亜鉛薄膜層とを具えることを特徴とする半導体素子。
- [13] 請求項12に記載の半導体素子において、前記基板の材料が、 ScAlMgO_4 、 ScAlZnO_4 、 ScAlCoO_4 、 ScAlMnO_4 、 ScGaZnO_4 、 ScGaMgO_4 、 $\text{ScAlZn}_{3/6}\text{O}_6$ 、 $\text{ScAlZn}_{4/7}\text{O}_7$ 、 $\text{ScAlZn}_{7/10}\text{O}_{10}$ 、 $\text{ScGaZn}_{3/6}\text{O}_6$ 、 $\text{ScGaZn}_{5/8}\text{O}_8$ 、 $\text{ScGaZn}_{7/10}\text{O}_{10}$ 、 $\text{ScFeZn}_{2/5}\text{O}_5$ 、 $\text{ScFeZn}_{3/6}\text{O}_6$ 、又は、 $\text{ScFeZn}_{6/9}\text{O}_9$ のいずれかを含むことを特徴とする半導体素子。
- [14] 請求項12又は13に記載の半導体素子において、前記基板と同じ基本構造の材料を用いた絶縁層をさらに具えることを特徴とする半導体素子。
- [15] 請求項12、13又は14に記載の半導体素子において、前記酸化亜鉛薄膜層と同じ組成又は構造の材料をベースとして用い、前記酸化亜鉛薄膜層上に形成された発光層と、前記酸化亜鉛薄膜層と同じ組成又は構造の材料をベースとして用い、前記発光層上に形成され、前記酸化亜鉛薄膜層と異なるチャネル半導体層とをさらに具えることを特徴とする半導体素子。
- [16] 請求項15に記載の半導体素子において、前記発光層を、 $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{O}$ 及び ZnO

の多層構造、(Zn, Cd)O及びZnOの多層構造、又は、(Mg, Zn)O及び(Zn, Cd)Oの多層構造のいずれかとしたことを特徴とする半導体素子。

- [17] 酸化亜鉛の格子定数と整合性が高い格子定数を持つ材料で基板を形成するステップと、

前記基板上に酸化亜鉛又は酸化マグネシウムを添加した酸化亜鉛薄膜のバッファ層を形成するステップと、

前記バッファ層をアニールするステップと、

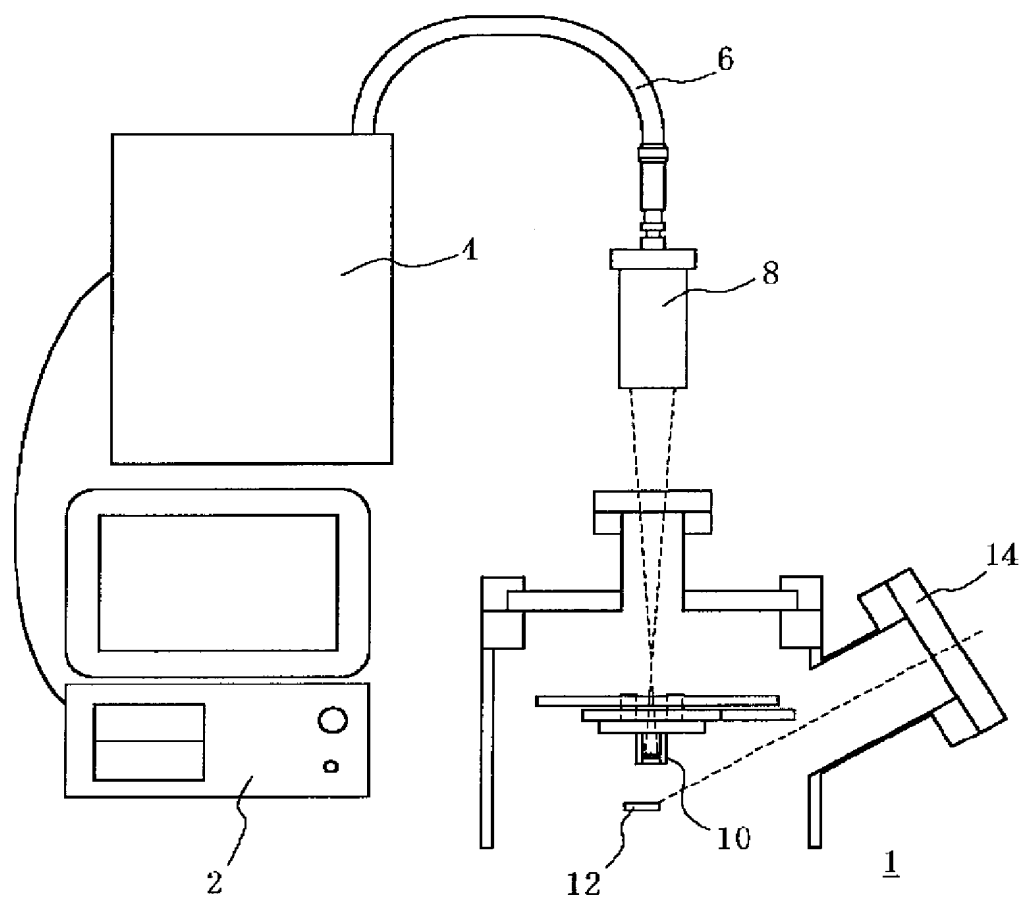
前記アニールされたバッファ層上に酸化亜鉛薄膜層を形成するステップとを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

- [18] 請求項17に記載の半導体素子の製造方法において、前記基板の材料が、 ScAlMgO_4 、 ScAlZnO_4 、 ScAlCoO_4 、 ScAlMnO_4 、 ScGaZnO_4 、 ScGaMgO_4 、 $\text{ScAlZn}_3\text{O}_6$ 、 $\text{ScAlZn}_4\text{O}_7$ 、 $\text{ScAlZn}_7\text{O}_{10}$ 、 $\text{ScGaZn}_3\text{O}_6$ 、 $\text{ScGaZn}_5\text{O}_8$ 、 $\text{ScGaZn}_7\text{O}_{10}$ 、 $\text{ScFeZn}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ScFeZn}_3\text{O}_6$ 、又は、 $\text{ScFeZn}_6\text{O}_9$ のいずれかを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

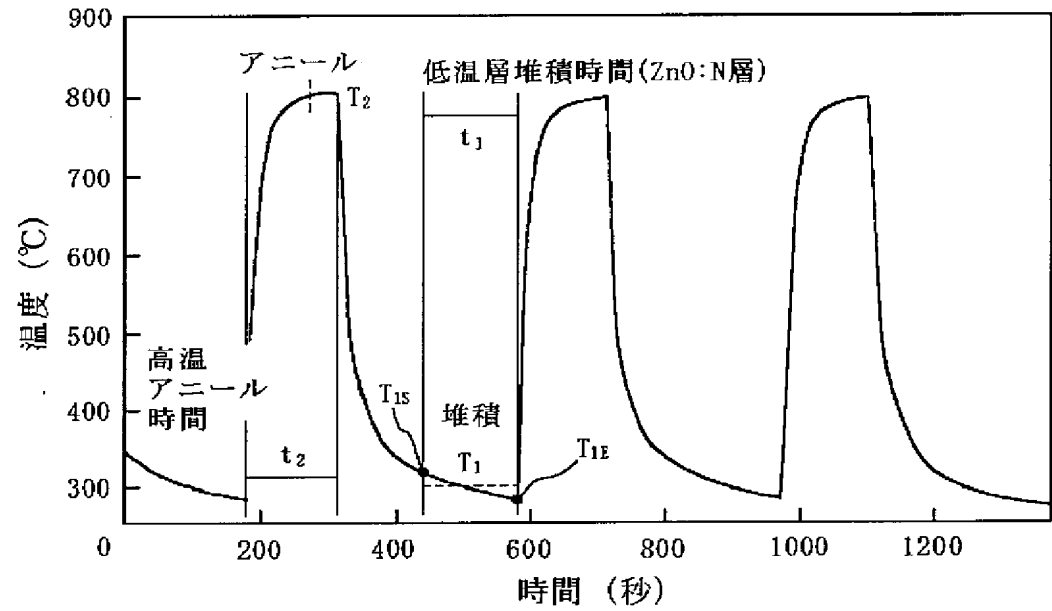
- [19] 請求項17又は18に記載の半導体素子の製造方法において、前記バッファ層をアニールするステップにおいて、前記バッファ層を約1000℃以上でアニールすることを特徴とする半導体素子の製造方法。

- [20] 請求項17、18又は19に記載の半導体素子の製造方法において、前記バッファ層をアニールするステップを電気炉又は成膜装置内で行うことを特徴とする半導体素子の製造方法。

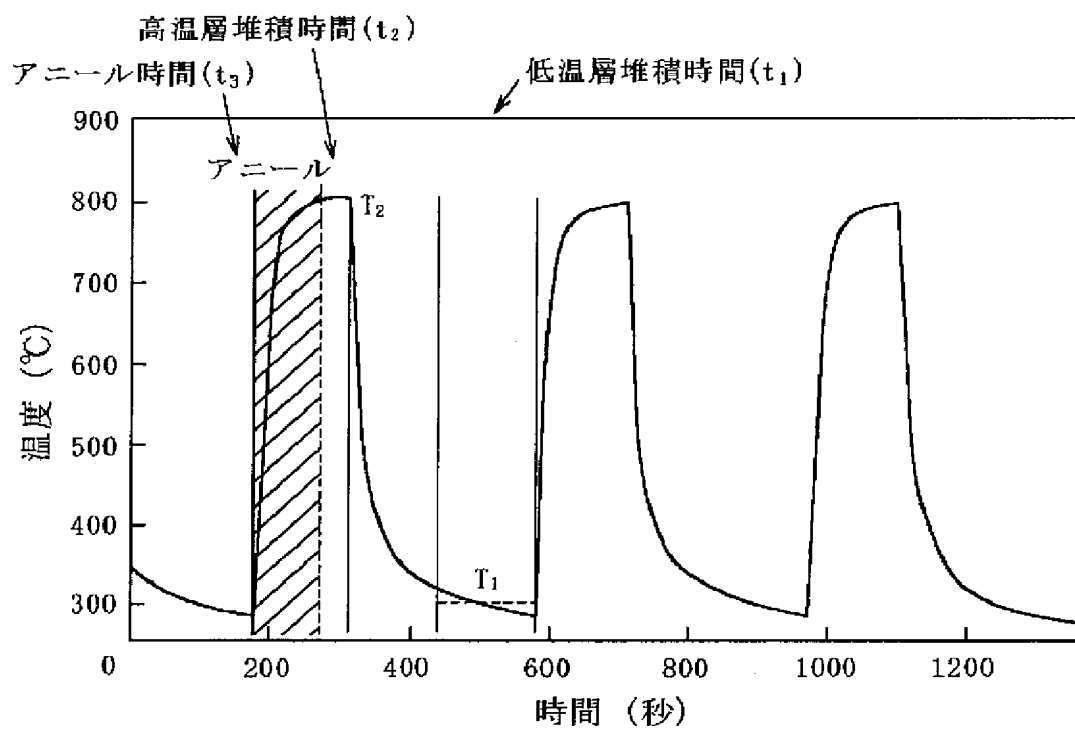
[図1]



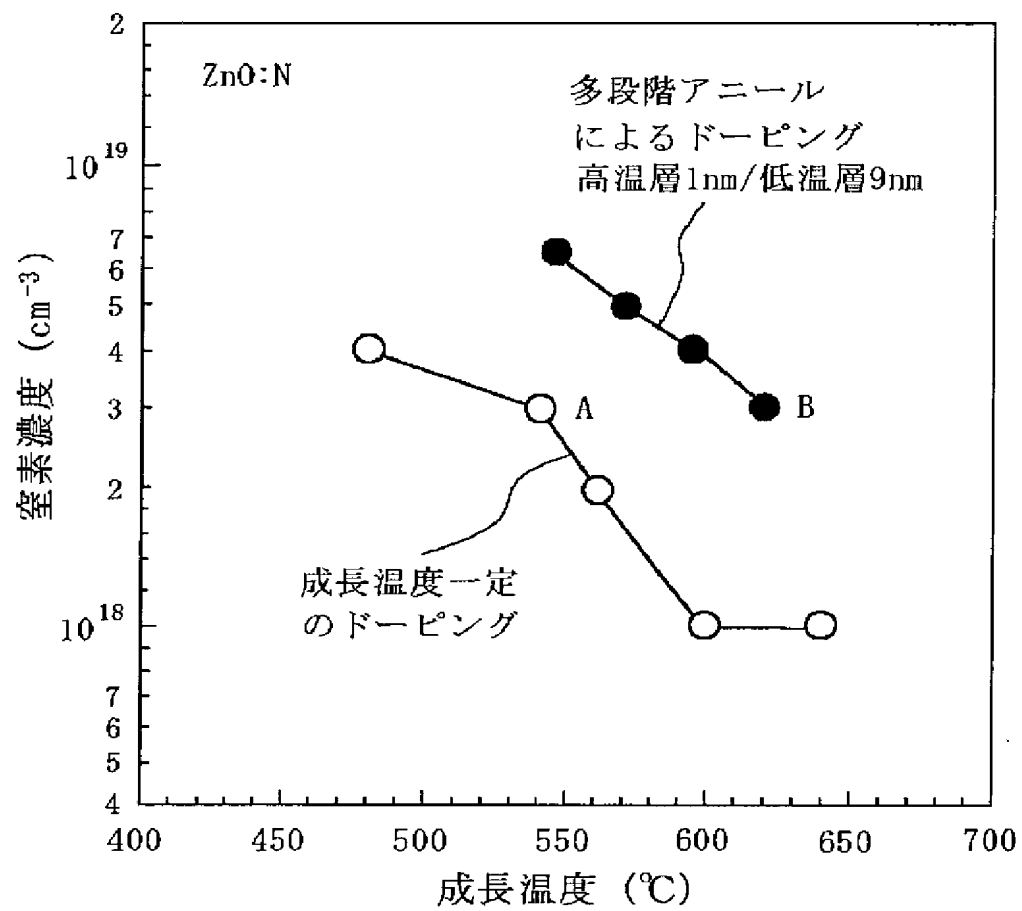
[図2]



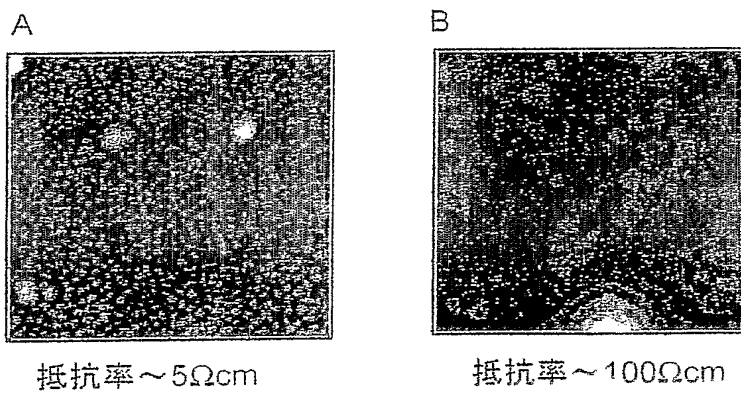
[図3]



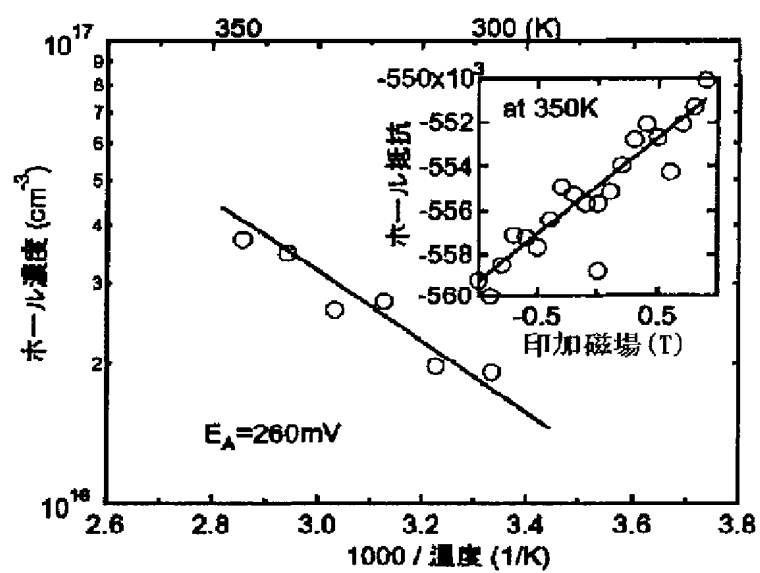
[図4]



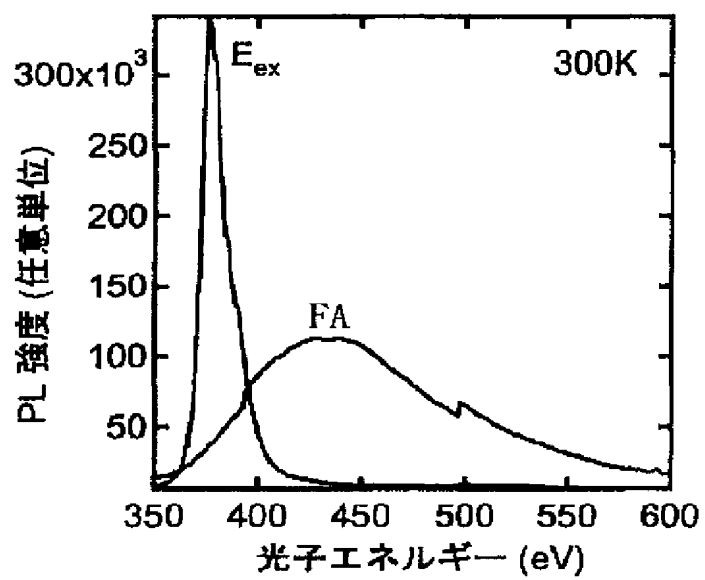
[図5]



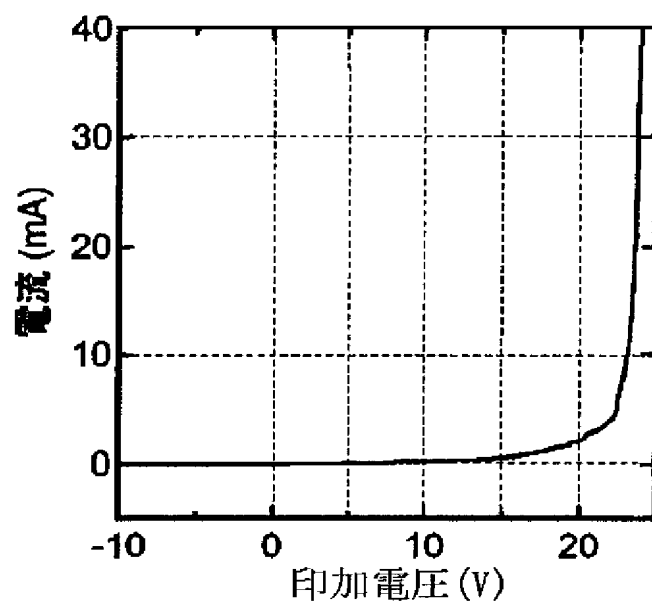
[図6]



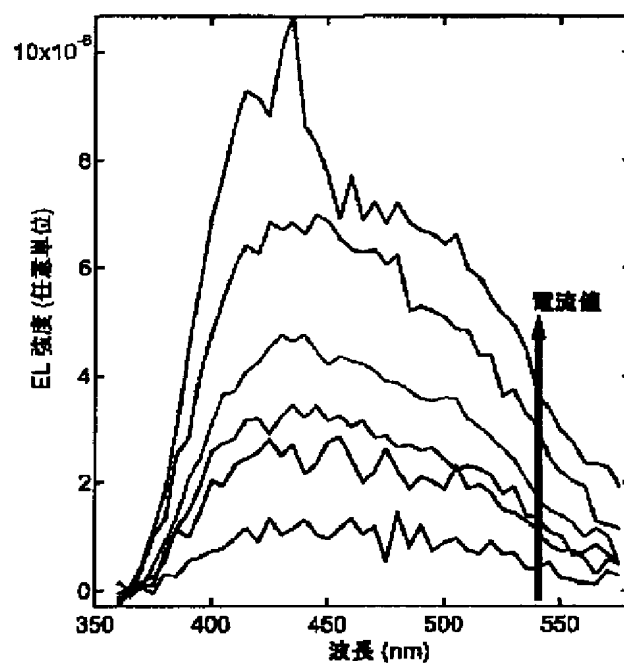
[図7]



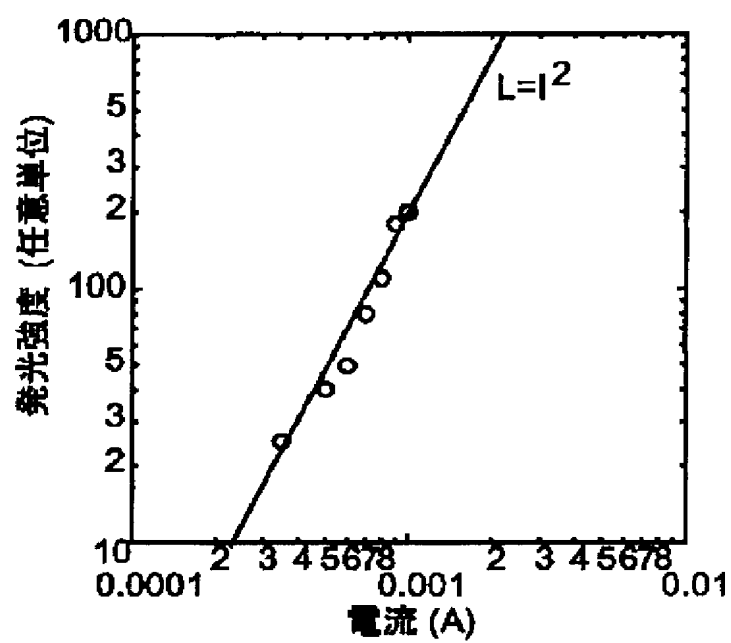
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/363

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/363, H01L21/205, H01L21/365

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	A. TSUKAZAKI et al., Molecular Layer-by-Layer Growth of High Quality ZnO Films Compatible with Semiconductor Technology., 10th International Workshop on Oxide Electronics, 11 September, 2003 (11.09.03), page 129	1-11 12-13, 15-20
X Y	JP 2002-93822 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 March, 2002 (29.03.02), Par. Nos. [0013] to [0014] & US 2002/0058351 A1	12, 17, 19, 20 1-11, 13, 15, 16, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2004 (06.12.04)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013246

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Shuji HANHO et al., MBE Seicho ZnO Usumaku no Netsushori ni yoru Denki Tokusei no Henka, 2003 Nen (Heisei 15 Nen), Shuki Dai 64 Kai Extended abstracts; the Japan Society of Applied Physics, 30 August, 2003 (30.08.03), page 260	1-11
Y	JP 2003-104792 A (Sharp Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Par. No. [0039] (Family: none)	5,9
X Y	K. SAKURAI et al., Growth of ZnO by Molecular Beam Epitaxy Using NO ₂ as Oxygen Source., JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.38, No.4B, 1999 April, pages 2606 to 2608, Full text	12,17,19,20 13,15,16,18
Y	JP 2003-46081 A (Sharp Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Par. Nos. [0081] to [0097] (Family: none)	13,18
Y	JP 2003-69076 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 07 March, 2003 (07.03.03), Par. Nos. [0016] to [0029]; Figs. 1(a), (b), 5 & WO 2002/089223 A1 & EP 1391941 A1 & US 2004/0104392 A	15,16
A	JP 2001-68485 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 16 March, 2001 (16.03.01), Claims 1 to 10 & EP 1081256 A2	1-13,15-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013246

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 14
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The "material of the same fundamental structure as that of the substrate" recited in claim 14, because no concrete matter is described at all in the description, fails to meet the requirement of disclosure within the meaning (continued to extra sheet.)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013246

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

of PCT Article 5 and to meet the requirement of support by disclosure in the description within the meaning of PCT Article 6; and further even if technical common knowledge at the time of filing of this application is taken into account, fails to meet the requirement of clarity within the meaning of PCT Article 6.

<Subject of search>

Although claims 1-5 cover general processes for producing a thin film, only a process for producing a thin film from a material specified in the description is disclosed within the meaning of PCT Article 5. Thus, support within the meaning of PCT Article 6 is lacked.

Therefore, search has been conducted on the scope supported by and disclosed in the description, namely, a process for producing a thin film from a material particularly specified in the description.

With respect to claims 15 and 16, prior art literature search has not been carried out on parts thereof quoting claim 14, because claim 14 is unclear.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L 21/363

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/363, H01L 21/205, H01L 21/365

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	A. TSUKAZAKI et.al., Molecular Layer-by-Layer Growth of High Quality ZnO Films Compatible with Semiconductor Technology., 10th International Workshop on Oxide Electronics, 2003.09.11, p, 129	1-11
A		12-13, 15-20
X	JP 2002-93822 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.03.29 【0013】 - 【0014】	12, 17, 19, 20
Y	& US 2002/0058351 A1	1-11, 13, 15, 16, 18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.12.2004

国際調査報告の発送日

21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 拓也

4 R

9169

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	反保衆志 外 8 名, MBE成長ZnO薄膜の熱処理による電気特性の変化, 2003年(平成15年)秋季第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 2003. 08. 30, p. 260	1-11
Y	JP 2003-104792 A (シャープ株式会社) 2003. 04. 09, 【0039】 (ファミリーなし)	5, 9
X	K. SAKURAI et.al., Growth of ZnO by Molecular Beam Epitaxy Using NO ₂ as Oxygen Source.,	12, 17, 19, 20
Y	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 38, No. 4B, 1999. 04, p. 2606-2608 全文	13, 15, 16, 18
Y	JP 2003-46081 A (シャープ株式会社) 2003. 02. 14 【0081】 - 【0097】 (ファミリーなし)	13, 18
Y	JP 2003-69076 A (信越半導体株式会社) 2003. 03. 07 【0016】 - 【0029】 【図1】 (a) (b) 【図5】 & WO 2002/089223 A1 & EP 1391941 A1 & US 2004/0104392 A	15, 16
A	JP 2001-68485 A (スタンレー電気株式会社) 2001. 03. 16 【請求項1】 - 【請求項10】 & EP 1081256 A2	1-13, 15-20

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 14 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲14の「基板と同じ基本構造の材料」は、明細書に具体的なものが一切記載されていないから、PCT第5条の意味での開示に欠き、また、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠いている。さらに、出願時の技術常識を勘案してもPCT第6条における明確性の要件を欠いている。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲1-5は、一般的な薄膜製造方法を包含するものであるが、PCT5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定材料の薄膜の製造方法のみであり、PCT6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている特定材料の薄膜の製造方法について行った。

請求の範囲15、16は、請求の範囲14が不明確であるから、請求の範囲14を引用する場合において、先行技術文献調査を行っていない。